ÜBER

DIE VERÄNDERUNG DES BIERES

BEIM

AUFBEWAHREN

UND ÜBER DIE

FLÜCHTIGEN SÄUREN IM BIERE,

MIT

BERÜCKSICHTIGUNG DEREN BESTIMMUNGS-METHODE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT

DER HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-ALEXANDERS-UNIVERSITÄT ERLANGEN

VON

WILHELM STENNER,
aus Kronstadt (Siebenbürgen).

BUDAPEST,

GEDRUCKT IN DER KÖN. UNG. UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI.

1892.

ÜBER

DIE VERÄNDERUNG DES BIERES

BEIM

AUFBEWAHREN

UND ÜBER DIE

FLÜCHTIGEN SÄUREN IM BIERE,

MIT

BERÜCKSICHTIGUNG DEREN BESTIMMUNGS-METHODE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT

DER HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-ALEXANDERS-UNIVERSITÄT ERLANGEN

VON

WILHELM STENNER,
aus Kronstadt (Siebenbürgen).

BUDAPEST,

GEDRUCKT IN DER KÖN. UNG. UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI.

1892.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535711_0234

Die chemische Untersuchung des Bieres hat in dem letzten Jahrzehnt grosse Fortschritte aufzuweisen; sie bedarf jedoch trotzdem noch nach mancher Richtung hin der kritischen Behandlung.

Namentlich bietet die Frage der Bestimmung der flüchtigen Säure noch die geringste Zuverlässigkeit, indem die bestehenden Methoden nicht befriedigen können. Ebenso ist die Frage über die Veränderung des Bieres in Flaschen beim Aufbewahren, sowie der Bestimmung des neutralisirten Bieres noch sehr discussionsfähig.

Auf Veranlassung meines hochverehrten Lehrers, des Herrn Hofraths Prof. Dr. A. Hilger, unternahm ich es, um in der eben angedeuteten Weise einen Beitrag zu liefern, Experimentalarbeiten durchzuführen, deren Resultate in Nachstehendem vorgelegt werden.

Bei der Prüfung über die Haltbarkeit des Bieres beobachtete van Laer[1]), dass Biere mehr als zwei Monate bei 27—30° C. ihre Klarheit und ihren Geschmack behielten, wenn sie in hermetisch schliessende Flaschen abgefüllt worden waren, dass sie aber in höchstens 6—7 Tagen trüb wurden, wenn sie in Flaschen kamen, welche blos mit einem Pfropf von Baumwolle verschlossen waren.

Zu seinen Versuchen nahm er ungefärbte Gläser, welche mittelst eingeschliffener Glasstöpsel verschlossen waren. Nach vorheriger Sterilisirung derselben füllte er die Gläser bis zum unteren Theile des Halses mit Flüssigkeit und stellte sie in dem Brutofen einer Temperatur von 25° C. unter täglich aufmerksamer Beobachtung aus.

[1]) Zeitschrift für das gesammte Brauwesen. 1891. pag. 27.

Er fasst die Vorschriften über die Prüfung der Haltbarkeit mit folgendem Wortlaut zusammen:

1. „man achte auf die Zeit der Bildung des Bodensatzes;

2. auf die Grösse des nach einer bestimmten Zeit gebildeten Satzes;

3. auf dessen makro- und mikroskopische Beschaffenheit;

4. auf die Aenderungen, welche das Bier während der Brütezeit in seiner natürlichen Beschaffenheit und Widerstandsfähigkeit gegen Ansteckung erfährt."

Die letzteren Aenderungen sind enge an die chemischen Aenderungen gebunden, welche das Bier während der Brutwärme erleidet. Zu diesen gehören insbesondere die Abnahme des Extraktgehaltes und die Zunahme der Acidität. Um ein Bier auf eine bestimmte Zeit haltbar zu bezeichnen, muss man jedenfalls den Punkt angeben, bei welchem die wenn auch noch so geringen Aenderungen eintreten. Je mehr Absatz sich während der Brütezeit gebildet hat, um so mehr Extrakt ist offenbar verbraucht worden. Seine Versuche führten ihn zu den Ergebnissen, dass, wenn eine Trübung nicht während der ersten 6 Tage eintritt, nach Verlauf dieser Zeit sie sich sehr selten zeigt, somit um die Haltbarkeit während eines mässigen Transportes zu erproben, eine sechstägige Brütezeit vollkommen genügt.

In England[1]) setzt man Biere, um sich über ihre Haltbarkeit zu vergewissern, 30 Tage lang einer Temperatur von 75° F. (24° C.) in Kolben aus, die mit je einer gebogenen Glasröhre versehen sind, welche in Quecksilber eintaucht, um während der Brütezeit die Kohlensäure entweichen zu lassen und zugleich auch den Zutritt der Luft zu verhindern. Die kranken Biere werden bei dieser Temperatur infolge von sekundären Gährungen sogleich trübe, während die gesunden Biere dagegen klar bleiben. Ebenso ist der Bodensatz gering und besteht hauptsächlich aus Hefezellen.

A. Hilger[2]) untersuchte die Veränderungen des Bieres in Flaschen, welches bei verschiedenen Temperaturen 2, 3 und 4 Wochen aufbewahrt wurde. Die chemische Untersuchung der fraglichen Biere zeigte, dass Biere von normaler Beschaffenheit nur

[1]) The Theory and Practice of modern Brewing by Frank Faulkner London, 1888.

[2]) Zeitschrift für das gesammte Brauwesen, Bd. XI., pag. 548.

geringe Zunahme der Acidität und Abnahme des Extraktes erfahren und so für längere Zeit haltbar sind, wenn die Flaschen unter entsprechenden Vorsichtsmassregeln gefüllt und aufbewahrt werden.

In Anbetracht dieser Thatsachen schien es von Interesse, sich darüber Kenntniss zu verschaffen, welche Veränderungen Biere beim Aufbewahren erleiden, welche von den Gastwirthen beziehungsweise Brauern in Flaschen abgefüllt und in Verkehr gesetzt werden. Zu diesem Zwecke wurden Lagerversuche mit einem aus ein und demselben Mutterfass stammenden Bier ausgeführt. Hinsichtlich der nötigen Vorsichtsmassregeln wie Sterilisirung der Flaschen, Korke etc. wurde abgesehen, da das Bestreben darauf gerichtet war, die Haltbarkeit und Veränderung des Flaschen-Bieres unter diesen Bedingungen kennen zu lernen.

Das zur Untersuchung herangezogene Bier war Erlanger „Niklas-Bräu", in sieben dunkelgrüne Flaschen gefüllt, welche vollkommen rein und mit Patentverschluss verschlossen waren.

Die Aufbewahrung derselben war folgende:

Es wurden je zwei Flaschen im Laboratorium bei einer Temperatur zwischen 15—18° C. schwankend, 2 Flaschen in einem Keller von 4° mittlerer Temperatur und je 2 Flaschen im Brutofen bei einer Temperatur von 25° C. ausgesetzt und zwar je eine Flasche liegend, die andere stehend. Nach Verlauf von einigen Wochen fand die Untersuchung fraglicher Biere statt.

Im Betreffe der Untersuchungsmethoden sei erwähnt:

Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes wurde das Bier durch ein mehrstündiges Durchleiten eines Luftstromes von der Kohlensäure befreit, auf die Messtemperatur von 15° C. gebracht und in dieser Flüssigkeit die Bestimmung vermittelst der Mohr-Westphal'schen Wage ausgeführt. Ebenso mit Hilfe derselben wurde das spec. Gewicht des entgeisteten Bieres ermittelt, indem 50 ccm. in einem Messglase abgemessen und die Flüssigkeit in einer Porzellanschale im Wasserbad auf ein Drittel seines Volumens eingedampft wurde, wobei der Alkohol entweicht. Hierauf wurde das so entgeistete Bier mit Wasser auf das ursprüngliche Volumen gebracht, auf 15° C. abgekühlt und bestimmt.

Der Alkohol wurde stets durch Destillation des entkohlensäuerten Bieres bestimmt und zwar, indem von 76 ccm. Bier 50 ccm. in ein langhalsiges Pyknometer abdestillirt wurden. Im Destillate wurde das spec. Gewicht pyknometrisch bei 15° C. ermittelt und die

dieser Gewichtszahl entsprechende Procentzahl an Alkohol nach der von G. Holzner, Attenuationslehre, aufgestellten Tabelle VIII entnommen.

Zur Extraktbestimmung bediente ich mich der Liebig'schen Trockenröhren. In eine solche Trockenente wurden 5 ccm. Bier gebracht, hierauf im Glycerinbad bei 85° C. unter Durchleiten eines getrockneten Luftstromes innerhalb 2½ Stunden das Verdampfen des Wassers und die weitere Austrocknung des Extraktes vollzogen. Das Abwiegen erfolgte nach 2½ Stunden, nachdem die Trockenröhre diese Zeit über im Exsiccator über Schwefelsäure gestellt war.

Die Menge der freien Säuren wurde mit $^1/_{10}$ Normal-Alkali unter Beihilfe von sehr empfindlichem Lackmuspapier festgestellt. Die Gesammtacidität ist als Gramm-Procente Milchsäure angegeben.

Die Bestimmung der flüchtigen Säuren geschah in der Weise, dass von 75 ccm. des entkohlensäuerten Bieres 50 ccm. abdestillirt und mit Zehntel-Normalkali titrirt wurden, sodann, dass zu dem bei der Destillation verbleibenden Rest Phosphorsäure zugesetzt und mit Wasserdampf destillirt wurde.

Dieses zweite 100 ccm. betragende Destillat wurde ebenfalls volumetrisch bestimmt. Bei Ausführung letzterer Bestimmung wurde sowohl das Wasser, als auch der Destillations-Rückstand gleichzeitig zum lebhaften Kochen erhitzt und sobald dies erreicht war, die Flamme unter dem Bier kleiner gemacht. Der Verbrauch an ccm. Normalkali wurde auf Essigsäure berechnet.

Zur Bestimmung der Maltose wurden 25 ccm. Bier in einen Messcylinder gebracht, mit destillirtem Wasser auf 100 ccm. aufgefüllt und davon 20 ccm. mit 60 ccm. Fehling'scher Lösung kalt vermischt, zum Sieden erhitzt und 4 Minuten darin erhalten.

Das abgeschiedene Kupferoxydul ist auf einem Soxhlet'schen Asbestfilter gesammelt, mit siedendem Wasser, dann mit Alkohol und Aether ausgewaschen, getrocknet und im Wasserstoffstrom durch Glühen reducirt worden. Ein Theil Maltose entspricht 1·13 Theile Kupfer.

Die Bestimmung des Protein-Gehaltes geschah nach der vielfach erprobten und einfacheren Macerationsmethode von Kjeldhal und wurde in der Weise durchgeführt, dass 25 ccm. Bier unmittelbar im Kölbchen eingetrocknet, hierauf mit 20 ccm. Phosphorsäure-Anhydryd-Schwefelsäure und cca. 0·5 gr. metallischem Queck-

silber unter Erwärmen macerirt wurden. Das gebildete Ammoniaksalz wurde nach dem Ausfällen des Quecksilbersalzes durch Schwefelkalium mittelst Natronlauge zersetzt und das isolirte Ammoniak in ein abgemessenes Volumen $^1/_5$ Normal-Schwefelsäure überdestillirt und der Säureüberschuss mit $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge (Indikator: Cochenillen-Tinktur zurücktitrirt. Die Proteinmenge ergibt sich, indem der gefundene Stickstoff mit 6·25 multiplicirt wird.

Zur Bestimmung der Asche wurden 50 ccm. Bier in einer gewogenen Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft; der Rückstand wurde hierauf bei niederer Temperatur (um ein Schmelzen der Aschenbestandtheile zu vermeiden) eingeäschert und die Asche gewogen.

Die Phosphorsäure-Bestimmung geschah in der erhaltenen Asche nach der Molybdän-Methode mit Berücksichtigung der entsprechenden Vorsichtsmassregeln nach Angabe von Stünkel, Wetzke und Wagner.

Hieran reihte sich noch das Aussehen des Bieres und die mikroskopische Untersuchung des Bodensatzes. Die Resultate sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt:

Niklas Bräu	Dichte bei 15° C. des entkohlensäuerten Bieres	Dichte bei 15° C. des entgeisteten Bieres	Alkohol-Gewichts Procent	Extrakt Procent	Gesammtaciditäts-Milchsäure Procent
Normales Bier	1·0206	1·028	4·20	7·32	0·1152
Bier, bei Zimmertemperatur (15—18° C.) 20 Tage stehend aufbewahrt	1·0198	1·0272	4·17	7·29	0·126
Bier, bei Zimmertemperatur zwischen 15—18° C., 23 Tage liegend aufbewahrt . .	1·020	1·0271	4·15	7·25	0·129
Bier, im Brutofen bei 25° C., 26 Tage stehend aufbewahrt . .	1·0189	1·0265	4·25	6·904	0·144
Bier, im Brutofen bei 25° C., 30 Tage liegend aufbewahrt . .	1·0186	1·026	4·28	6·90	0·144
Bier, bei Zimmertemperatur (15—18° C.) 10 Tage offen, vorher 4 Wochen hermetisch verschlossen im Keller bei 4° C. aufbewahrt	.	.	4·42	6·28	0·162
Bier, bei Zimmertemperatur (15—18° C.) 20 Tage mit Wattepfropf, vorher 4 Wochen hermetisch verschlossen im Keller bei 4° C. aufbewahrt	1·0158	1·0236	4·35	6·17	0.189

Flüchtige Säure-Essigsäure: von 75 ccm. Bier, 50 ccm. Destillat	Flüchtige Säure-Essigsäure: nach Phosphorsäurezusatz weitere 100 ccm. Destillat	Maltose (Procent)	Protein (Procent)	Asche (Procent)	Phosphorsäure (Procent)	Aussehen	Mikroskopische Untersuchung des Bodensatzes
0·0048	0·0127	2·12	0·35	0·256	0·1082	klar	Hefezellen
0·006	0·0135	2 07	0·3397	0·2566	0·1088	klar	Hefezellen, vereinzelt Milchsäure- und Essigsäurebakterien
0·006	0·0139	2·04	0 3397	0·2562	0·1095	klar	Hefezellen, vereinzelt Milchsäure- und Essigsäurebakterien
0·0096	0·0208	1·94	0·35	0·2562	0·110	klar	Hefezellen, mit Sicherheit Milchsäure- und Essigsäurebakterien
0·0096	0·0211	1·90	0·3405	0·257	0·1108	klar	Hefezellen, mit Sicherheit Milchsäure- und Essigsäurebakterien
0 0115	0·024	1 26	0 35	0 2574	0·1109	trüb	Hefezellen, vortretend Essigsäurebakterien neben Milchsäurestäbchen
0·024	0·0432	1·15	0 35	0·2572	0·1108	trüb	Hefezellen, vortretend Essigsäurebakterien neben Milchsäurestäbchen

Bei Betrachtung dieser Untersuchungsresultate sehen wir, dass die Biere mit Ausnahme derjenigen, die nach vorheriger Lagerung im Keller noch eine Zeit lang bei Zimmertemperatur offen standen, nur geringe Veränderungen erlitten haben. Sie behielten ihre Klarheit während der ganzen Lagerperiode und nur Nr. 6 und 7 trübten sich innerhalb kurzer Zeit, nachdem sie geöffnet worden waren. Im Vergleiche zur Flasche Nr. 1 war die Zunahme der Acidität und Abnahme der Extraktmenge der Flaschen 2 und 3 sehr gering; etwas merklicher trat diese Veränderung bei Nr. 4 und 5 in den Vordergrund mit einem gleichzeitigen kleinen Anwachsen des Alkohols. Dieselben Erscheinungen traten bei den zwei Flaschen 6 und 7 schon beträchtlicher hervor. Die Extraktabnahme und Hand in Hand die Säurezunahme war hier grösser; eine der hauptsächlichsten Ursachen in der fortgeschrittenern Veränderung dieses Bieres ist dem Luftzutritt und zugleich der erhöhteren Temperatur zuzuschreiben, wodurch die Nachgährung und die damit verbundenen sekundären Prozesse beschleunigt wurden.

Bezüglich der Maltose zeigte sich, wie vorauszusehen war, in sämmtlichen Proben eine stete Abnahme, welche am stärksten in jenen Bieren zur Geltung kam, welche einige Zeit offen gestanden hatten.

Was die Eigenschaft des Bodensatzes betrifft, so bestand derselbe beim Bier Nr. 2 und 3 vorwiegend aus Hefezellen neben vereinzelten Milchsäure- und Essigsäurebakterien. Mit Sicherheit konnte neben wenig Harz- und Eiweiss-Ausscheidung die Gegenwart von Essigsäurebakterien und Milchsäurestäbchen in den Flaschen 4 und 5 konstatirt werden, welche der Brutwärme ausgesetzt waren. Der Absatz von Nr. 6 und 7 bestand gegenüber der Hefe aus Spaltpilzen und namentlich vortretend aus Essigsäurebakterien neben Milchsäurestäbchen, was ja auch anzunehmen war, da die Entwicklung der Krankheitsfermente eine wärmere Temperatur begünstigt und insbesondere der Luftzutritt derselben am meisten Vorschub leistet

Die mit einem Wattepfropf verschlossene Flasche Nr. 7 verhinderte zwar das Hineingelangen der Organismen von Aussen, nicht aber das Anwachsen der schon Vorhandenen.

Ob die Flasche liegend oder stehend aufbewahrt wird, kommt bei hermetisch schliessenden Flaschen nicht in Betracht, weil zwi-

schen den einzelnen Proben kein wesentlicher Unterschied in der Aenderung zu bemerken war.

Die erhaltenen Zahlenwerthe der offen stehenden Flaschen Nr. 6 und 7 differiren, wenn man die einzelnen Analysenresultate unter einander vergleicht, nur wenig, trotzdem Nr. 7 mit einem Pfropf von Baumwolle versehen war und 10 Tage später untersucht wurde.

Diese Biere schmeckten zwar schal, konnten aber dem Geschmacksinn nach nicht als „sauer" bezeichnet werden. Die Gesammtacidität hatte zwar die Maximalgrenze noch nicht erreicht, die flüchtige Säure dagegen aber an Menge ganz beträchtlich zugenommen. Trotzdem erhellt daraus, dass die Eigenschaften dieser Biere während der vierwöchentlichen Aufbewahrung im Keller nur geringe Aenderungen erlitten haben müssen, da dieselben selbst nach einem 10—20-tägigen Offenstehen nicht ausgesprochen stichig geworden waren, obwohl nach dem dritten Tage schon Trübung eintrat.

Wie fernerhin ersichtlich ist, waren sozusagen gar keine Eiweissausscheidungen erfolgt, woraus hervorgeht, dass gesunde Biere selbst bei wochenlangem Aufbewahren kaum eine nennenswerthe Proteinabnahme aufzuweisen haben. Die Differenz der einzelnen Resultate ist vielmehr in der Bestimmungsmethode zu suchen, so auch in den Grenzen der Beobachtungsfehler beim Titriren gelegen.

Die in der Tabelle niedergelegten Resultate beweisen hiemit zu Genüge, dass gesunde Biere von normaler Beschaffenheit, die selbst ohne entsprechender Sorgfalt in vollkommen hermetisch schliessende Flaschen gefüllt werden, längere Zeit aufbewahrt werden können, ohne dass wesentliche Veränderungen Platz greifen.

Infolge dessen können Biere, die zum Zwecke der Beurtheilung dem Sachverständigen vorgelegt werden, eine mehrtägige Reise ohne Gefahr tiefgreifender Veränderungen aushalten, auch wenn keine Abkühlung während des Transportes angewendet wird, wenn nur die Proben auf dieselbe Art und Weise entnommen, in gut gereinigte Flaschen bis zum unteren Theile des Halses abgefüllt und mit guten Korken verschlossen werden.

Studien über die flüchtigen Säuren im Biere und deren Mengenverhältnisse.

Man nimmt bekanntlich an, dass im Bier neben der vorherrschenden Milchsäure diverse andere organische Säuren, wie Bernsteinsäure, Oxalsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure u. s. w. in kleinen Quantitäten vertreten sind. Dieselben sind als Gährungsprodukte aufzufassen und es kann die eine oder die andere auch in grösserer Menge auftreten, deren Entstehung von der Gegenwart specifischer Ferment-Organismen abhängt, die entweder als normale Gährungserreger vorhanden sind, oder aber auch von Aussen als Verunreinigung hineingelangen.

Nachfolgende Ausführung hatte den Zweck, sich Kenntniss zu verschaffen, welche und annähernd wie viel flüchtige Säuren in einem Erlanger Bier von normaler Beschaffenheit gegenwärtig waren.

Zur Erledigung dieser Aufgabe wurden in geräumigen, etwa zwei Liter fassenden Kolben je ein Liter Bier aus der Brauerei „Niklas“ nach Zusatz von Phosphorsäure aus einem Chlorcalciumbade, welches bei 124° siedete, bis zur Syrupconsistenz abdestillirt. Das in einer Vorlage gesammelte Destillat, welches mit übergegangenen Harzflocken reichlich durchsetzt war, wurde sofort zur Abstumpfung der flüchtigen Säuren mit alkali-freiem, kohlensaurem Baryum in geringem Überschuss versetzt. Auf die Art und Weise wurden von $7^1/_2$ Liter Bier die flüchtigen Säuren übergetrieben und an Baryt gebunden. 100 ccm. dieses Bieres verbrauchten zur Neutralisation 12 ccm. $^1/_{10}$ Normal-Alkali. Die in den Kolben verbleibenden Destillations-Rückstände wurden nach Vereinigung mit Wasserdampf behandelt, um die kleinsten Antheile flüchtiger Säuren, die eventuell vom Rückstande zurückgehalten worden sind, nicht zu verlieren. Die Destillation wurde soweit getrieben, bis dass ein Quantum von ungefähr 3 Liter überdestillirte. Dieses schwachtrübe und gelblich gefärbte Destillat wurde ebenfalls, wie das vorhergehende mit $BaCO_3$ neutralisirt und nachdem hierauf durch Filtration das überschüssige $BaCO_3$ in beiden Destillaten entfernt war, in geräumigen Abdampfschalen auf dem Wasserbade auf Zusatz kleiner Mengen Ätzbaryts zur Trocknis gebracht.

Während des Abdampfens trat vornehmlich im ersteren Destillat neben eines eigenthümlichen Geruches, der an Furfurol erinnerte, die Ausscheidung eines rothbraunen, alkohollöslichen Harzes ein unter gleichzeitiger Färbung der Flüssigkeit. Der erhaltene Trockenrückstand wurde nunmehr mit Wasser aufgenommen, in einen Kolben gespült und mittelst CO_2 das noch etwa unveränderte $Ba(OH)_2$ in $BaCO_3$ übergeführt und sodann filtrirt. Das gefärbte Filtrat versuchte ich mit reiner Thierkohle zu entfärben, was aber nicht vollständig gelang, da beim allmähligen Verdunsten des Wassers und Concentrirterwerden der Salzlösung die Färbung abermals hervortrat und ein gelber Rückstand resultirte. Selbst wiederholte Behandlung mit Thierkohle führte zu keinem Ziele und die in minimalen Mengen anwesenden Harztheilchen verhinderten jede Crystallisation. Um nun zu einem reinen und farblosen Barytsalz zu gelangen, wurde das Salzgemenge des ersten Destillates *(A)*, als auch des zweiten (mit Wasserdampf erhalten) Destillates *(B)* je in einen Fraktionir-Kolben unter Nachspülen mit Wasser gebracht und darauf nach Zusatz von Phosphorsäure die flüchtigen Säuren abdestillirt und unter Zuhülfenahme von Wasserdampf die Destillation so lange unterhalten, bis dass das Übergehende nicht mehr sauer reagirte.

Während der Operation konnte deutlich neben der vorherrschenden Essigsäure die Baldriansäure erkannt werden, da letztere durch den charakteristischen Geruch nach altem Käse ausgezeichnet ist. Das Destillat kam sofort zur Neutralisation, wozu Normal-Barytlauge in Anwendung gebracht wurde, um zugleich die Gesammtmenge der Säuren kennen zu lernen. Zur Neutralisation des *A* Destillates wurden 27·7 ccm., zu der des *B* Destillates 9·73 ccm. Normal-Barytlauge verbraucht. Nachdem hierauf die Salzlösungen abermals zur Trockenheit gebracht und die noch schwach gelblich gefärbten Salze zu ihrer vollständigen Reinigung nochmals mit Thierkohle behandelt wurden, gelang es, ein vollkommen reines, krystallisirtes Salz zu erhalten, das, bei 110° C. getrocknet, zur Wägung kam.

Es wurden aus dem *A* Destillat 3·847 gr. Barytsalz, welches 1·8117 gr. Essigsäure, aus dem *B* Destillat 1·368 gr. Salz, das 0·6442 gr. Essigsäure zur Bildung des Salzes beansprucht, gewonnen. Nach der Berechnung erfordern 27·7 ccm. Normal-Barytlauge zur Neutralisation 1·662 gr. Essigsäure und 9·73 ccm. Normal-

Barytlauge 0·5838 gr. Essigsäure, somit ist das Mehrgewicht von 0·1497 gr., als auch im zweiten Falle von 0.0604 gr. Säuren mit höherem Molekulargewichte zuzuschreiben, wodurch ihre Anwesenheit sich erkennen lässt.

Das Bestreben war zunächst darauf gerichtet, zu sehen, welche homologe Fettsäuren neben der Essig- und Baldriansäure noch zugegen sind.

Die Trennung dieser Säuregemenge wurde durch fraktionirte Lösung bewirkt. Die trockenen Barytsalze der Essigsäure-Reihe besitzen nämlich die Eigenschaft verschieden, mit wachsendem Kohlenstoff-Atomgehalt stark zunehmend, in Alkohol sich zu lösen.

Zu diesem Behufe wurde das Salzgemisch mit starken Alkohol versetzt, im Wasserbad gelinde erwärmt und nach dem Erkalten abfiltrirt. Das auf dem Filter zurückgebliebene Barytsalz hatte im trockenen Zustande ein Gewicht von 3.407 gr. ergeben, somit war der Rest des Barytsalzes aus dem *A* Destillat im Gewichte von 0.44 gr. in Lösung gegangen. Da essigsaures Baryum in Alkohol schwer löslich ist, so konnte angenommen werden, dass in diesem Falle dasselbe vorlag.

Folgende Barytbestimmungen erwiesen aber die Voraussetzung als trügerisch:

I.

Für 0.104 gr. angewandte Substanz
gefunden: 0.0956 gr. $BaSO_4$,
statt: 0.0950 „ „ „
Differenz: 0.58%.

II.

Für 0.2523 angewandte Substanz
gefunden: 0.2320 $BaSO_4$
statt: 0.2305 „ „
Differenz: 0.59%.

Diese Resultate zeigen, dass das vorliegende Salz noch mit einer homologen Säure von kleinerem Kohlenstoff-Atomgehalt verunreinigt sein musste, was nur Ameisensäure sein konnte.

In der That gab eine Probe des Salzes in wässeriger Lösung beim Erwärmen mit $HgCl_2$ die weisse krystallinische Ausscheidung von Quecksilber-Chlorür; auch erfolgte beim Kochen mit salpetersaurem Silber die Ausscheidung von metallischem Silber.

Nachdem die Gegenwart der Ameisensäure erkannt worden war, stellte ich es mir zur Aufgabe, trotzdem die Essigsäure als vorwiegend sich zeigte, zum Zwecke einer gewichts-analytischen Bestimmung derselben, die Entfernung der Ameisensäure zu bewerkstelligen.

Aus einem grösseren Theile des Salzes wurden die flüchtigen Säuren isolirt. Die eine Hälfte der wässerigen Lösung wurde mit überschüssigem Silberoxyd gekocht, bis eine abfiltrirte Probe bei abermaligem Erhitzen keine Ausscheidung von metallischem Silber mehr gab, d. h. bis die Ameisensäure völlig zersetzt war, hierauf vom Silberrückstande abfiltrirt und das Filtrat (unter Ausschluss des Tages-Lichtes) verdampft.

Nach genügender Concentration bildeten sich beim Erkalten die charakteristischen Nadeln von essigsaurem Silber.

Dass nur essigsaures Silber vorlag, beweisen folgende Silberbestimmungen:

I.

Angewandte Substanz: 0.1016 gr.
gefunden: 0.0657 gr. Ag.
statt: 0.0656 gr. Ag.

II.

Angewandte Substanz: 0.2015 gr.
gefunden: 0.1302 gr. Ag.
statt: 0.13016 gr. Ag.

Die andere Hälfte der Säurelösung fand zur Prüfung auf Propionsäure Verwendung. Obgleich die gefundenen Resultate der vorhergehenden Bestimmungen es als zwecklos darthun, wurde die Lösung mit Bleiglätte zur Trockene gebracht, der Rückstand mit kaltem Wasser übergossen und die klare, filtrirte Lösung zum Sieden erhitzt. Bei Gegenwart von Propionsäure hätte das basisch-propionsaure Bleioxyd, welches nach den Untersuchungen von Linnemann der Formel $3\,(C_3H_5PbO_2) + 2\,PbO$ entspricht, sich beim Rühren der kochenden Lösung ausscheiden müssen, was aber nicht eintraf. Die Propionsäure war nunmehr noch in der alkoholischen Lösung zu suchen. Die Salze des *B*-Destillates derselben Untersuchung unterworfen, ergaben neben Spur Ameisensäure vortretend Essigsäure. Hieran reihte sich die Untersuchung

der weingeistigen Filtrate. Es zeigte sich, dass während des Verjagens des Alkohols im Wasserbad das baldriansaure Baryum sich zersetzte, was sich durch den Baldriansäuregeruch bemerkbar machte, welcher besonders intensiv im *A*-Filtrate zum Vorschein kam, worauf die weitere Verdampfung im Vacuum vollzogen wurde, um einem gänzlichen Verluste vorzubeugen.

Der in den Schalen verbleibende Rückstand bildete eine gummi-ähnliche, gelbe Substanz, welche hauptsächlich nur aus kohlensaurem Baryum neben Harzbestandtheilen, wenig Essigsäure und Spur Baldriansäure bestand.

Da es hiemit nicht gelang, das baldriansaure Baryum in seiner vollen Menge zu gewinnen und auf eine Isolirung resp. Trennung der noch anwesenden Baldriansäure eventuell Buttersäure etc. Verzicht geleistet werden musste, wegen der Unmöglichkeit, solch' geringe Mengen flüchtiger Säuren erfolgreich zu handhaben, so wurde mit dem Rückstand noch qualitativ auf Propionsäure geprüft. Sie konnte auch hier nicht aufgefunden werden.

Immerhin ergibt sich aus den Versuchen, dass ein normales Bier neben der vorherrschenden Essigsäure geringe Mengen Ameisensäure und Baldriansäure enthält, welch' letztere durch das Hopfen in's Bier gelangt. Propionsäure und Buttersäure scheinen keine steten Begleiter zu sein, infolge dessen kann man bei der Bestimmung der flüchtigen Säuren im Bier dieselben als Essigsäure in Anrechnung ziehen.

Ausserdem ist noch hervorzuheben, dass normales Bier weit mehr Essigsäure enthält, als 0.006 gr. oder 1 ccm. $^1/_{10}$ Normalkali für 100 ccm. Bier. Nach der Berechnung übersteigt der Procentgehalt in obigem Bier mehrfach die Maximalgrenze und es ergibt sich nahezu 0.03 gr. Essigsäure oder 5 ccm. $^1/_{10}$ Normalkali für 100 ccm. Bier.

Zur Klärung dieser Angelegenheit und zur Vervollkommnung der Methode zur Bestimmung der flüchtigen Säuren hatte ich eine grössere Versuchsreihe diesbezüglicher Untersuchungen mit verschiedenen Sorten Bieren in Angriff genommen, welche in Nachstehendem näher erläutert werden.

Vergleichende Prüfungen über die Bestimmungsmethoden der flüchtigen Säuren.

Bei der Untersuchung und Beurtheilung von Bieren ist es von besonderem Werth, ausser der Gesammt-Acidität auch die Menge der flüchtigen Säure zu kennen. Letztere wird jedoch bis jetzt noch nach Methoden durchgeführt, deren Mangelhaftigkeit und Unzulänglichkeit wohl von jedem Analytiker, welcher sich damit zu befassen hat, mehr oder weniger gefühlt wird.

Nicht allzu selten kommt es vor, dass viele Biere der Chemiker auf Grund der Säurebestimmung für „sauer" zu halten versucht ist, ohne dass der Essigsäuregehalt ein abnorm hoher ist, die Säure vielmehr von grösseren Mengen Milchsäure herrührt, welche durch ungenügende Verzuckerung der Würze entstanden ist und andere Biere dagegen, besonders stark vergohrene für „nicht sauer" zu halten, während die Zunge gerade das entgegengesetzte Urtheil fällt.

Für die Menge der freien Säure eines Bieres wird als Ausdruck die zur Neutralisation erforderliche Quantität Alkali angenommen und zwar für 100 ccm. Bier die Anzahl ccm. Normal-Alkali.

In der gesammten Literatur ist der Grenzwerth für 100 ccm. Bier auf 3 ccm. Normal-Alkali angegeben und für die Menge der flüchtigen Säure aus 100 ccm. Bier als Maximum 1 ccm. $^1/_{10}$ Normal-Alkali.

Die sechste Versammlung der „freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie" hat folgende Thesen für die Beurtheilung eines Bieres aufgestellt:

1. Im[1]) Allgemeinen ist für untergährige Braunbiere die in den Vereinbarungen festgesetzte Grenze für die Gesammtsäure mit 3 ccm. u. s. w. aufrecht zu halten.

2. Jedes Bier, welches durch einen auffallend sauren und schlechten Geschmack sich auszeichnet, dessen Acidität 3 ccm. Normal-Alkali überschreitet und in dessen Absatz und suspendirt sich gegenüber der Hefe vortretend Säurebakterien sich nachweisen lassen, ist als sauer zu bezeichnen.

[1]) Vereinbarungen. Bd. VI.

3. Jedes Bier, dessen Gesammtacidität die nach den Vereinbarungen gesetzte Grenze nicht überschreitet, das aber grössere Mengen von Essigsäure enthält, ist als sauer zu bezeichnen, wenn die Menge der letzteren aus 100 ccm. Bier mehr als 1 ccm. $^1/_{10}$ Normal-Alkali zur Neutralisation erfordert.

Nach den Vereinbarungen wird die Ermittlung der Menge Essigsäure fast allgemein nach der von B. Landmann[1]) für die Bestimmung der flüchtigen Säure im Wein angegebene Methode ausgeführt und zwar, dass von 100 ccm. Bier unter Zuhülfenahme von Wasserdampf 200 ccm. abdestillirt werden. Der Inhalt der Vorlage wird als Essigsäure titrirt.

Zugleich wird auch Weigert's Methode empfohlen, die darauf beruht, durch Evacuiren den Siedepunkt der Flüssigkeit zu erniedrigen und aus einem Kochsalzbade, welches bei 109° siedet, unter wiederholter Zugabe von Wasser zu destilliren. Neutralisirte Biere sind mit etwas Phosphorsäure angesäuert zu destilliren.

Bevor zur Schilderung der in Anwendung gebrachten Methoden übergegangen wird, seien hier noch die in der Literatur vorgeschlagenen Methoden zur Bestimmung der Essigsäure im Wein kurz erwähnt.

Kissel[2]) kritisirt zunächst in seiner Abhandlung das von J. Nessler in seinem Werke: Der Wein, seine Bestandtheile und seine Behandlung pag. 103 zur Bestimmung der Essigsäure im Wein vorgeschlagene Verfahren und bezeichnet dasselbe als unbrauchbar.

Die Methode besteht darin, dass ein bekanntes Volumen Wein (unter Zusatz von Quarzsand) eingedampft und dann unter Erwärmen titrirt wird. Die Differenz der Titrirungen des Weins vor und nach dem Eintrocknen gibt die Menge der Essigsäure an. Verfasser arbeitete zur quantitativen Bestimmung der Essigsäure im Wein folgenden Gang aus: 50 ccm. Wein werden zur Erhöhung des Siedepunktes mit 20 ccm. Phosphorsäure versetzt, bis auf 20 ccm. abdestillirt und nach mehrmaligen Zusatz von 50 ccm. Wasser die Destillation wiederholt. Das 200 bis 300 ccm. betragende Destillat wird mit $^1/_{10}$ Normalkali titrirt.

L. Weigert[3]) prüfte die Kissel'sche Methode und fand, dass dieselbe mit einigen Übeln belastet ist und man für eine Be-

[1]) Zeitschrift f. anal. Ch. Bd. XXII. p. 516.
[2]) Zeitschrift f. anal. Ch. Bd. 8. p. 416.
[3]) Zeitschrift f. anal. Ch. Bd. 18. p. 207.

stimmung 4—6 Stunden zu rechnen hat, wenn das Resultat auf Genauigkeit Anspruch machen soll. Er schlägt daher vor, durch Evacuiren den Siedepunkt des zu untersuchenden Weines zu erniedrigen und aus einer gesättigten Chlornatriumlösung 5mal unter Zugabe von Wasser zu destilliren.

Nessler und Barth [1]) destilliren, anstatt dem Wein selbst einen Zusatz zu geben, aus einem Chlorcalciumbade bei der Siedetemperatur der Essigsäure (119° C.) etwa 2 Stunden.

Noch mit der Prüfung der Bestimmungsmethoden der flüchtigen Säuren im Bier beschäftigt, erschien eine Veröffentlichung von H. Eckenroth [2]), worin er nachweist und mit Zahlen belegt, dass gelegentlich einer grösseren Anzahl Bieruntersuchungen sämmtliche Proben Bier einen weit grösseren Gehalt an Essigsäure zeigten, als für gutes Bier angenommen worden ist, ohne dass er die Biere als „sauer" bezeichnen konnte. Durchschnittlich beträgt die Menge Essigsäure 3,5 ccm. $^1/_{10}$ Normal-Alkali oder 0·021 gr. Essigsäure, also mehr wie das Dreifache der Maximalgrenze.

Mit Bezugnahme auf die bereits vorhergehend grösser befundene Menge Essigsäure im Bier musste zuvörderst die Frage hinsichtlich der vollständigen Gewinnung der Essigsäure beantwortet werden, welches Destillationsverfahren sich am günstigsten hiezu eignet.

Die experimentellen Studien erstreckten sich auf Destillationen aus einem Chlorcalciumbade mit oder ohne Phosphorsäure unter verschiedenen Bedingungen.

Das Untersuchungsmaterial, welches zu diesem Behufe herangezogen wurde, war Erlanger Bier, das Abend vorher von den Bierwirthen geholt und Tags darauf in Arbeit genommen wurde

I. Versuchsreihe.

Es wurden je 75 ccm. Bier in einen Rundkolben von 300 ccm. Inhalt gebracht. Das über dem Stopfen schwanenhalsförmig gebogene Destillationsrohr ist an dem in den Hals des Kolbens befindlichen Ende schräg abgeschliffen, an den mit dem Kühler verbun-

[1]) Zeitschrift f. anal. Ch. Band 22. p. 166.
[2]) Pharm. Ztg.-Nr. 19. 1891.

denen Ende etwas stumpfwinklig abwärts gebogen. Die Destillation erfolgte aus einem Chlorcalciumbade, welches bei 124° C. siedete. Als Vorlage ist ein graduirter Cylinder von 100 ccm. Inhalt benutzt worden.

Selbstverständlich muss während der ganzen Destillation für Constanz der Concentration des Bades in geeigneter Weise Sorge getragen werden.

Der Inhalt des Kolbens siedete bald, sobald das Bad lebhaft kochte und in etwa einer ½ längstens ¾ Stunde war die Destillation beendet.

Zur Prüfung der Methode wurden 10 Sorten Bier der Destillation unterworfen und zwar zunächst von 75 ccm. 50 ccm. abdestillirt, titrirt (Indicator: Phenolphtalëin) und dann nach Zusatz von 10 ccm. Phosphorsäure weitere 20 ccm. überdestillirt, welche, nachdem das Kühlrohr mit Wasser nachgespült, mit $^1/_{10}$ Normalkali neutralisirt wurden.

Im Weiteren wurden durch Einleiten von Wasserdämpfen in den verbleibenden Rückstand, indem in den doppelt durchbohrten Stopfen ein Glasrohr eingeführt wird, welches im Rundkolben bis nahe an den Boden reicht und mit der Wasser gefüllten Kochflasche von circa 500 ccm. Inhalt verbunden ist, abermals 100 ccm. Destillat aufgefangen und titrirt.

Die nachstehende Tabelle gibt uns die Resultate an:

Tabelle I.

Bier aus der Brauerei	Enthaltend an freie Säure auf Milchsäure berechnet %	Übergegangene Menge Destillat von 75 ccm. angew. Bier ccm.		Titration auf Essigsäure berechnet % I. Versuch	II. Versuch
Erich	0·099		50	0·0096	0·0096
		Nach Zusatz v. 10 ccm. H_3PO_4 weitere . . .	20	0·0063	0·0060
			70	0·0159	0·0156
		Mit Wasserdampf weitere	100	0·0151	0·0175

Bier aus der Brauerei	Enthaltend an freie Säure auf Milchsäure berechnet %	Übergegangene Menge Destillat von 75 ccm. angew. Bier ccm.		Titration auf Essigsäure berechnet % I. Versuch	Titration auf Essigsäure berechnet % II. Versuch
Helbig	0·108		50	0·0132	0·0133
		Nach Zusatz v. 10 ccm. H_3PO_4 weitere . .	20	0·0087	0·0084
			70	0·0219	0·0217
		Mit Wasserdampf weitere	100	0·0159	0·0187
Reif	0·1044		50	0·0111	0·0108
		nach Zusatz v. 10 ccm. H_3PO_4 weitere . .	20	0·0079	0·0079
			70	0·0190	0·0187
		Mit Wasserdampf weitere	100	0·0156	0·0199
Niklas	0.1044		50	0·0120	0·0120
		Nach Zusatz v. 10 ccm. H_3PO_4 weitere . .	20	0·0084	0·0084
			70	0·0204	0·0204
		Mit Wasserdampf weitere	100	0·0207	0·0187
Tauber	0.108		50	0·0135	0·0135
		Nach Zusatz v. 10 ccm. H_3PO_4 weitere . .	20	0·0087	0·0087
			70	0·0222	0·0222
		Mit Wasserdampf weitere	100	0·0192	0·0144
Steinbach	0·1044		50	0·0123	0·0123
		Nach Zusatz v. 10 ccm. H_3PO_4 weitere . .	20	0·0084	0·0087
			70	0·0207	0·0210
		Mit Wasserdampf weitere	100	0·0216	0·0223

Bier aus der Brauerei	Enthaltend an freie Säure auf Milchsäure berechnet %	Übergegangene Menge Destillat von 75 ccm. angew. Bier ccm.		Titration auf Essigsäure berechnet % I. Versuch	II. Versuch
Weller	0·1134		50	0·0159	0·0159
		Nach Zusatz v. 10 ccm. H_3PO_4 weitere . .	20	0·0096	0·0096
			70	0·0255	0·0255
		Mit Wasserdampf weitere	100	0·0187	0·0204
Fischer	0·108		50	0·0144	0·0139
		Nach Zusatz v. 10 ccm. H_3PO_4 weitere . .	20	0·0091	0·0091
			70	0·0235	0·0230
		Mit Wasserdampf weitere	100	0·0228	0·0231
Erlwein	0·108		50	0·0132	0·0132
		Nach Zusatz v. 10 ccm. H_3PO_4 weitere . .	20	0·0091	0·0087
			70	0·0223	0·0219
		Mit Wasserdampf weitere	100	0·024	0·0211
Holzberger	0·108		50	0·0123	0·0132
		Nach Zusatz v. 10 ccm. H_3PO_4 weitere . .	20	0·0099	0·0091
			70	0·0222	0·0223
		Mit Wasserdampf weitere	100	0·0183	0·0207

Die

II. Versuchsreihe

erstreckte sich dahin, dass 75 ccm. derselben Biere direkt mit 10 ccm. Phosphorsäure vermischt und davon 70 ccm. unter Anwendung des Chlorcalciumbades in den Messcylinder abdestillirt und aus dem Rückstand, ebenso wie vorhin, vermittelst Wasserdampf weitere 100 ccm. Destillat übergetrieben wurden.

Die Resultate sind in Tabelle II. übersichtlich zusammen gestellt.

Tabelle II.

Nach Zusatz von 10 ccm. H_3PO_4 von 75 ccm. Bier übergegangene Menge	Titration auf Essigsäure berechnet %		Aus dem Rückstande mit Wasserdampf übergegangene Menge	Titration auf Essigsäure berechnet %	
	I. Versuch	II. Versuch		I. Versuch	II. Versuch
70 ccm.	0·018	0·0183	100 ccm.	0·0151	0·0159
70 „	0·024	0·0235	100 „	0·0175	0·0211
70 „	0·0219	0·0223	100 „	0·0151	0.0183
70 „	0·0228	0·0228	100 „	0·018	0·0192
70 „	0·0235	0·024	100 „	0.0193	0·0147
70 „	0.0231	0·0231	100 „	0.0135	0·018
70 „	0·0252	0·0255	100 „	0·0216	0·0183
70 „	0·0235	0·0235	100 „	0.0199	0·0175
70 „	0·024	0·024	100 „	0·0211	0·0219
70 „	0·0243	0·0247	100 „	0·0159	0·018

III. Versuchsreihe.

Diese Versuche gelangten in der Weise zur Durchführung, dass mit ein und denselben Bieren im mässig starken Kohlensäurestrom mit Ausschluss der Phosphorsäure destillirt wurde.

Zur Befreiung des 68 ccm. betragenden Destillates von der CO_2 wurde mittelst der Wasserstrahlpumpe längere Zeit Luft durchgeblasen und dann titrirt.

Die Destillationen erfolgten stets im Chlorcalciumbad und gaben folgendes Resultat:

Tabelle III.

Im Kohlensäurestrom übergegangene Menge von 75 ccm. angewandtem Bier	Titration auf Essigsäure berechnet %	
	I. Versuch	II. Versuch
68 ccm.	0·0135	0·0135
68 „	0·0171	0·0175
68 „	0·0159	0·0159
68 „	0·0171	0·0175
68 „	0·0183	0·0175
68 „	0·0171	0·0171
68 „	0·0183	0·0183
68 „	0·0175	0·0175
68 „	0·018	0·0175
68 „	0·0175	0·018

Die

IV. Versuchsreihe

unterscheidet sich von der dritten dadurch, dass von 75 ccm. Bier nach Zusatz von 10 ccm. Phosphorsäure im Kohlensäurestrom 70 ccm. abdestillirt wurden. Die Beseitigung der im Destillate gelösten Kohlensäure geschah auf angegebene Weise. Auch hier wurde das Chlorcalciumbad in Anwendung gezogen.

Diese Methode lieferte recht befriedigende Resultate.

Tabelle IV.

Nach Zusatz von 10 ccm. H_3PO_4 von 75 ccm. Bier im CO_2 Strom übergegangene Menge	Titration auf Essigsäure berechnet %	
	I. Versuch	II. Versuch
70 ccm.	0·0195	0·0199
70 „	0·0259	0·0264
70 „	0·0240	0·0243
70 „	0·0247	0·0247
70 „	0·0264	0·0264
70 „	0·0240	0·0247
70 „	0·0271	0·0276
70 „	0·0259	0·0264
70 „	0·0259	0·0259
70 „	0·0267	0·0264

Aus den Zahlenwerthen in vorstehenden Tabellen ergeben sich folgende Schlüsse:

Die Destillationen, auf die in der ersten Versuchsreihe angegebene Art und Weise gehandhabt, lieferten stets kleinere Mengen Essigsäure, als diejenigen, welche nach Zusatz von

Phosphorsäure für sich oder mit Zuhilfenahme des Kohlensäurestromes ausgeführt wurden.

Hingegen sind die Werthe gegenüber denjenigen, welche blos im Kohlensäurestrom (Tab. III.) erhalten wurden, durchgehends grösser.

Vergleicht man nun die nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Mengen Essigsäure unter einander, so findet man, dass die Destillate der vierten Versuchsreihe, wie aus der Tabelle IV zu entnehmen, die meiste Essigsäure aufweisen.

Schwankende Resultate wurden durch Einleiten von Wasserdämpfen in die verbleibenden Destillationsrückstände der Versuche I und II erzielt, was auf eine allmählige Zersetzung der Extraktbestandtheile hindeutet. Durch diese Manipulation waren thatsächlich flockige Ausscheidungen erfolgt und zugleich nahm die Farbe der Flüssigkeit eine dunklere Nuance an, als wie sie ursprünglich war.

Eine mögliche Zersetzung der Extraktbestandtheile bei denjenigen Versuchen, wo Wasserdampf nicht zugezogen wurde, war so gut wie ausgeschlossen, weil das Bier nur auf etwa $^1/_5$ seines ursprünglichen Volumens concentrirt worden ist und der Destillationsrückstand stets vollkommen blank und ohne jedwede flockige Ausscheidung war.

Auf Grund der in diesen Versuchsreihen gesammelten Erfahrungen kann die Frage hinsichtlich der zweckentsprechendsten Methode zur annähernd vollständigen Gewinnung der Essigsäure dahin beantwortet werden, dass das nach Phosphorsäurezusatz im Kohlensäurestrom vollführte Verfahren den Vorzug verdient.

Dasselbe lässt an Genauigkeit und einfacher Ausführung nichts zu wünschen übrig und ist in Bezug der Zeitdauer in einer halben Stunde beendet.

Allerdings ist der Uebelstand zu verzeichnen, dass das Destillationsprodukt, bevor es zur Titration gelangen kann, von der Kohlensäure befreit werden muss.

Durch letztere Operation wird zwar die Aufmerksamkeit des Arbeitenden nicht in Anspruch genommen, aber es werden zur Vollendung einer Analyse mindestens $1^1/_2$ Stunden bedungen.

Was die Zeitdauer der vollständigen Entkohlensäuerung des Destillates anbelangt, so genügt hiezu eine Stunde hinlänglich.

Um zugleich den Einwurf zu begegnen, dass durch ein

längeres Durchleiten von Luft eventuell ein Verlust an Essigsäure einlaufen kann, wurden nach dieser Richtung hin Versuche angestellt.

Zu diesem Zwecke wurde durch eine Essigsäurelösung, die zur Neutralisation 3 ccm. $^1/_{10}$ Normalkali gebrauchte, in je einer Probe eine $^1/_2$ Stunde, eine Stunde und schliesslich $1^1/_2$ Stunden Luft durchgeleitet und dann titrirt. Es ergab sich, dass nicht die geringste Spur Essigsäure in Verlust ging.

Nachdem nunmehr die Bedingungen, unter denen die einzelnen Destillationen stattfanden, festgestellt waren und die Erfahrungen Eckenroth's, dass der Gehalt an Essigsäure im Biere mehr wie das Dreifache der Maximalgrenze beträgt, sich bestätigten, indem bei meinen Destillationen je nach der Ausführung der Gehalt an Essigsäure in 100 ccm. Bier bis 0·46 ccm. Normalkali oder 0·0276 gr. Essigsäure beträgt, also nahezu das Fünffache der Maximalgrenze, reihte sich eine Versuchsreihe an, die den Zweck verfolgte, bei bekanntem Essigsäurezusatz zu einem bierähnlichen Gemisch, vergleichende Prüfungen der angewandten Methoden vorzunehmen und diejenige, welche die genaueste Wiedergabe der zugesetzten Essigsäure einhält, in's Auge zu fassen.

Die Ausführung geschah mit denselben Apparaten und unter denselben Cautelen. Das Ergebniss ist in folgenden Tabellen zusammengestellt:

Tabelle I.

Versuchsflüssigkeit	Enthaltend an Essigsäure %	Angewandte Menge ccm.	Übergegangene Menge ccm.	Titration auf Essigsäure berechnet % I. Versuch	II. Versuch
Bierähnliches Gemisch: Bestehend aus 4% Alkohol, 3% Dextrin, 1% Zucker, 0,1% Milchsäure, 0,25% Natriumphosphat, 0,025% Chlornatrium, gelöst in destillirtem Wasser.	0·0079	75	50	0·0003	0·0003
			Nach Zusatz v. 10 ccm. H_3PO_4 weitere . . . 20	0·0039	0·0039
			70	0·0042	0·0012
			Mit Wasserdampf weitere 100	0·0147	0·0192
	0·0159	75	50	0·0007	0·0007
			Nach Zusatz v. 10 ccm. H_3PO_4 weitere . . . 20	0·0079	0·0075
			70	0·0086	0·0082
			Mit Wasserdampf weitere 100	0·0187	0·026
	0·0199	75	50	0·0015	0·0019
			Nach Zusatz v. 10 ccm. H_3PO_4 weitere . . . 20	0·0096	0·0096
			70	0·0111	0·0115
			Mit Wasserdampf weitere 100	0·0147	0·0156
	0·024	75	50	0·0024	0·0024
			Nach Zusatz v. 10 ccm. H_3PO_4 weitere . . . 20	0·0103	0·0111
			70	0·0127	0·0135
	0·0276	75	50	0·0039	0·0048
			Nach Zusatz v. 10 ccm. H_3PO_4 weitere . . . 20	0·0135	0·0135
			70	0·0174	0·0183
	0·0319	75	50	0·0060	0·0063
			Nach Zusatz v. 10 ccm. H_3PO_4 weitere . . . 20	0·0144	0·0144
			70	0·0204	0·0207

Tabelle II.

Versuchs-flüssigkeit	Enthaltend an Essigsäure %	Nach Zusatz von 10 ccm. H_3PO_4 von 75 ccm. Versuchsflüssigkeit übergegangene Menge	Titration auf Essigsäure berechnet %	
			I. Versuch	II. Versuch
Bierähnliches Gemisch	0·0079	70 ccm.	0·0072	0·0079
„	0·0159	70 „	0·0159	0·0159
„	0·0199	70 „	0·0183	0·0192
„	0·024	70 „	0·0207	0·0211
„	0·0276	70 „	0·0243	0·0240
„	0·0319	70 „	0·0288	0·0288

Tabelle III.

Versuchs-flüssigkeit	Enthaltend an Essigsäure %	Im Kohlensäurestrom von 75 ccm. Versuchsflüssigkeit übergegangene Menge	Titration auf Essigsäure berechnet %	
			I. Versuch	II. Versuch
Bierähnliches Gemisch	0·0079	68 ccm.	0·0031	0·0036
„	0·0159	68 „	0·0039	0·0048
„	0·0199	68 „	0·0055	0·0055
„	0·024	68 „	0·0063	0·0063
„	0·0276	68 „	0·0091	0·0096
„	0·0319	68 „	0·0120	0·0127

Tabelle IV.

Versuchs-flüssigkeit	Enthaltend an Essigsäure %	Nach Zusatz von 10 ccm. H_3PO_4 von 75 ccm. Versuchsflüssigkeit im CO_2 Strom übergegangene Menge	Titration auf Essigsäure berechnet %	
			I. Versuch	II. Versuch
Bierähnliches Gemisch	0·0079	70 ccm.	0·0079	0·0079
„	0·0159	70 „	0·0159	0·0159
„	0·0199	70 „	0·0199	0·0195
„	0·024	70 „	0·0228	0·0231
„	0·0276	70 „	0·0259	0·0267
„	0·0319	70 „	0·0312	0·0312

Wie die vorliegenden Resultate dieser Versuchsreihe uns zeigen, ist letztere Destillationsmethode (im mässig starken Kohlensäurestrom nach Zusatz von Phosphorsäure aus einem bei 124° siedenden Chlorcalciumbad) insbesondere hervorzuheben, da sie brauchbare Resultate liefert. Die zugesetzte Essigsäuremenge wurde durchgehends wiedergegeben, wie aus der Tabelle IV zu ersehen ist. Dagegen bleiben die in Tab. II verzeichneten Resultate mit anwachsendem Essigsäuregehalt im Vergleich zu Tab. IV. etwas zurück, ein Beweis dessen, dass durch den Kohlensäurestrom kleine Antheile von flüchtiger Säure mitgeführt werden, somit die Zweckmässigkeit desselben nicht abzusprechen ist. Auch darf der Zusatz von Phosphorsäure nicht ausser Acht gelassen werden. Dieselbe ist berufen, den Siedepunkt der Flüssigkeit zu erhöhen, was durch das Chlorcalciumbad allein nicht bewirkt wird, wie uns die Resultate der Tab. I und II zur Genüge beweisen.

Fernerhin berechtigen die Resultate zu der Annahme, dass zwischen der überdestillirten Menge Essigsäure im Vergleiche zur vorhandenen Essigsäure je nach den Versuchsbedingungen eine gewisse Gesetzmässigkeit herrscht. Betont sei noch, dass durch Destillation mit Wasserdämpfen Zersetzungen eintreten, wobei nochmals flüchtige Säure auftritt. In Folge dessen wurden weitere diesbezügliche Destillationen bis auf die drei Versuche (Tab. I) eingestellt, weil sich die Resultate als unbrauchbar erwiesen.

Um weitere Vergleiche diesbetreffs noch anstellen zu können, sind einige Destillationen im luftverdünnten Raume ausgeführt worden nach folgendem Gang: 75 ccm. Versuchsflüssigkeit mit bekanntem Essigsäuregehalt, in einen starkwandigen Rundkolben von etwa 300 ccm. Inhalt gebracht, wurden mit 10 ccm. Phosphorsäure vermischt.

Der Kolben ist durch Gummistopfen und Abzugrohr mit dem Kühler verbunden. Das am Ende mit einem Vorstoss versehene Sammelrohr des Kühlers ist mit einem Messcylinder, der mit einem 2-mal durchbohrten Gummistopfen verschlossen ist, durch dessen eine Öffnung der Vorstoss des Kühlers geht, in Verbindung. Eine gebogene Glasröhre, in die zweite Öffnung des Kautschukstöpsels gesteckt, vermittelt durch einen Gummischlauch die Verbindung mit einer Wasserluftpumpe. Als Bad benützte ich ein Chlorcalciumbad, welches bei 124° siedete.

Als alle Verbindungen schlossen, wurde destillirt. Die Luft-

verdünnung ging bei meinen Versuchen bis 320 mm. Quecksilberdruck.

Das 70 ccm. betragende Destillat war, nachdem der Pumpenhahn geöffnet wurde, in einer halben Stunde übergegangen.

Nach Beendigung der Destillation wurde des Kühlrohr sorgfältig mit Wasser nachgespült, da sonst leicht durch die in demselben ansitzenden Tröpfchen ein Verlust an Essigsäure entsteht. Die Essigsäure wurde mittelst $^1/_{10}$ Normalkali (Indikator: Phenolphtalëin) titrirt. Es muss also, wenn sämmtliche Essigsäure übergegangen ist, die zugesetzte Menge wieder gefunden werden.

Versuchsflüssigkeit	Enthaltend an Essigsäure %	Nach Zusatz von 10 ccm. H_3PO_4 von 75 ccm. Versuchsflüssigkeit übergegangene Menge	Titration auf Essigsäure berechnet %
Bierähnliches Gemisch. Bestehend, wie schon angegeben.	0·0199	70 ccm.	0·0195
	0·024	70 „	0·024
	0·03	70 „	0·0295

Das Princip, worauf es bei dieser Bestimmungsweise ankommt, beruht darauf, den Siedepunkt der Essigsäure beziehungsweise der Gesammtflüssigkeit durch Evacuiren der Luft zu erniedrigen, um so alle Essigsäure überzutreiben. In der That wurde auch bei allen Versuchen die zugesetzte Menge Essigsäure bei einmaliger Destillation zurückgegeben. Wenn auch in dieser Weise die Bestimmung der flüchtigen Säure in einer halben Stunde ausgeführt werden kann, so ist es doch misslich, dass hiezu ein verhältnissmässig complicirter Apparat benötigt wird. Einfacher ist die angegebene Methode im Kohlensäurestrom; sie erfordert keinen erheblichen Zeitaufwand und ist ebenso genau in der Bestimmung. In den Bereich der Versuche wurde fernerhin noch die Landmann'sche Methode eingezogen.

Bezüglich dieser Bestimmung wird in die etwas concentrirte und auf Kochtemperatur gehaltene Flüssigkeit so lange Wasserdampf eingeleitet, bis dass das Destillat 200 ccm. beträgt.

Einige Belegzahlen sollen den Werth dieser Methode beleuchten.

Versuchflüssigkeit	Enthaltend an Essigsäure %	Angewandte Menge ccm.	Destillat: Übergegangene Menge ccm.	Destillat: Titration auf Essigsäure berechnet %	Destillat: Titration von 200 ccm. %
Bierähnliches Gemisch	0·006	100 und 10 ccm. Phosphorsäure	200	0·0063	
			200	0·0027	
			400	0·0090	0·0063
			200	0·0093	
			200	0·0030	
„	0·0096	„	400	0·0123	0·0093
			200	0·0108	
			200	0·0033	
„	0·012	„	400	0·0141	0·0108
			200	0·0132	
			200	0·0042	
„	0·0153	„	400	0·0174	0·0132
			200	0·0162	
			200	0·0054	
„	0·0198	„	400	0·0216	0·0162
			200	0·0213	
			200	0·0075	
„	0·0261	„	400	0·0288	0·0213
			200	0·0240	
			200	0·0093	
„	0·03	„	400	0·0333	0·024

Als unzuverlässig ist insoweit die Methode zu bezeichnen, da man nie mit Sicherheit weiss, wann die Destillation zu unterbrechen ist, um den Fehler möglichst gering zu machen, der durch Zurückbleiben der erst bei 119° siedenden Essigsäure im Extrakt entsteht.

Ferner kann man stundenlang Wasserdampf durchleiten und das Destillat wird stets saure Reaktion zeigen. Selbstverständlich beruht diese Erscheinung auf einer langsamen Zersetzung der Extraktbestandtheile durch den Wasserdampf.

Zu bemerken ist, dass einige Probedestillationen ohne Phos-

phorsäure immer weniger flüchtige Säuren gaben, als damit, weshalb dieselbe bei sämmtlichen Destillationen angewendet wurde.

Fassen wir die Beobachtungen und das Resultat dieser vergleichenden Untersuchungen zusammen, so darf für die Destillationsmethode (Tab. IV.) im Kohlensäurestrom nach Phosphorsäurezusatz das Wort gesprochen werden.

Ihre Ausführung ist kurz zusammengefasst folgende:

„75 ccm. des zu untersuchenden Bieres werden mit 10 ccm. salpetersäure-freier Phosphorsäure versetzt und in einen Rundkolben von etwa 300 ccm. Inhalt gebracht. Der Kolben ist durch einen 2-mal durchbohrten Gummistopfen, durch dessen eine Öffnung das schwanenhalsförmig gebogene Destillationsrohr geht, welches an dem in den Hals des Kolbens befindlichen Ende schräg abgeschliffen, an dem mit dem Kühler verbundenen Ende etwas stumpfwinklig abwärts gebogen ist, mit dem Kühlapparat verbunden. In die zweite Bohrung wird ein knieförmig gebogenes Glasrohr eingefügt, dessen längerer Theil bis nahe an den Boden des Destillationsgefässes reicht und dessen kürzerer Theil mittelst eines Kautschukschlauches mit einem Kohlensäure-Entwicklungs-Apparat in Verbindung steht. Als Bad bewährt sich eine bei 124° C. siedende Chlorcalciumlösung. Während der Destillation muss für Constanz der Concentration des Bades in geeigneter Weise gesorgt werden. Sobald alle Verbindungen gut passen, wird der Kolben mit der abgemessenen Flüssigkeit in das kochende Bad gesenkt und unter Durchleiten eines mässig starken Kohlensäurestromes bis zur Syrupdicke abdestillirt. Zur Entfernung der im Destillate gelösten Kohlensäure wird entweder eine Stunde lang Luft durchgeblasen oder, was zweckmässiger ist, am Rückflusskühler kurze Zeit (¼ Stunde) gekocht und hierauf mit $^1/_{10}$ Normalkali neutralisirt."

Studien über die Erkennung neutralisirter Biere.

Zur Beurtheilung eines mit Natriumhydrocarbonat neutralisirten Bieres, welches zum Zwecke der Abstumpfung der vermehrten Säure einem stichigen Bier zugesetzt wird, wird der zu gross gefundene Aschengehalt als Grundlage angenommen.

Nach den Vereinbarungen „bayerischer Chemiker für ange-

wandte Chemie“ wird die Grenzzahl für Bierasche mit 0·3% angegeben, da sich gezeigt hat, dass selbst bei den stärksten Luxusbieren derselbe unter 0·3% geblieben ist. Ein höherer Gehalt würde den Analytiker vermuthen lassen, dass er nach Zusätzen von anorganischen Verbindungen (wie Na_2CO_3 etc.) zu suchen habe.

Nach diesen Annahmen kann auf die Gegenwart von anorganischen Zusätzen also nur dann geschlossen werden, wenn diese Grenzzahl überschritten wird.

Es können aber Fälle vorkommen, dass bei neutralisirtem Bier diese Zahl nicht erreicht wird und ein Aufbrausen der Asche auf Säurezusatz auch nicht wahrzunehmen ist.

Für diese Eventualitäten wirft sich nun die Frage auf, wie lassen sich kleinere Mengen Sodazusatz nachweisen, überhaupt quantitativ bestimmen?

Dass letztere Ermittlung mit Schwierigkeiten verknüpft ist, erhellt daraus, dass sämmtliche diesbezüglich angestellte Versuche kein befriedigendes Resultat ergaben.

Bevor zur Beschreibung der einzelnen Versuche übergegangen wird, sei nur angeführt, dass stets eine Sorte Bier, in Flaschen aufbewahrt, in Anwendung gebracht wurde.

Versuch I.

Es wurden zwei Proben von je 100 ccm. Bier, von denen eine mit 3 ccm. Normalkali neutralisirt war, in der Platinschale zur Trockene eingedampft und mit äusserster Vorsicht verascht, hiebei die Temperatur nicht zu hoch gesteigert, um jedes Verflüchtigen von Alkalisalzen zu verhindern. Die Asche wurde nun mit destillirtem Wasser aufgenommen und in ein Kölbchen gespült zum Zwecke einer Kohlensäure-Bestimmung.

Bekanntlich verwandelt sich das essigsaure Kalium, welches sich im stichigen Bier auf Zusatz der 3 ccm. Normalkali gebildet haben muss, beim Glühen in Kaliumcarbonat unter gleichzeitiger Bildung von Aceton nach folgender Gleichung:

$$_2C_2H_3KaO_2 = Ka_2CO_3 + C_3H_6O.$$

Nun gibt $K_2CO_3 + 2HCl = 2KCl + CO_2 + H_2O$, mithin geben 2 Mol. essigsaures Kalium 1 Mol. CO_2 oder 2 Mol. KaOH ein Mol. K_2CO_3. Entsprach demnach die gefundene CO_2 der zugesetzten Kalimenge, so wäre erwiesen, dass auf diesem Wege die Bestimmung des neutralisirten Bieres ermöglicht wird.

Die Kohlensäure-Bestimmung erfolgte in der Weise, dass die in das Kölbchen gespülte Asche durch Salzsäure, welche aus einem kleinen Scheidetrichter zufloss, langsam zersetzt und die entweichende Kohlensäure erst durch ein grösseres Chlorcalciumrohr — um alle Feuchtigkeit zurückzuhalten — dann zur Absorption in einen mit Kalilauge gefüllten Kugelapparat mit anhängendem Kali-Röhrchen geleitet wurde. An dem Kaliröhrchen befand sich noch ein Chlorcalciumrohr, um jede unfreiwillige Gewichtsvermehrung des Kaliröhrchens beziehungsweise des Kohlensäure-Absorptions-Apparates durch Feuchtigkeit hintanzuhalten.

Beim Beginn der Operation wurde durch einen an letztgenanntes Chlorcalciumrohr befestigten Aspirator Luft durch den Apparat gesaugt, die vorher durch Kalilauge und eine grosse Kaliröhre geleitet und so absolut frei von Kohlensäure geworden war. Nach genügendem Zufluss von Säure wurde überdies obiger Entwicklungs-Kolben noch bis zum beginnenden Sieden erhitzt, um auch die letzten Spuren etwa noch zurückgebliebener Kohlensäure zum Entweichen zu bringen. Diese so gefundene Kohlensäure betrug in einem Falle 0·0073 gr., in anderem Falle war keine Gewichts-Vermehrung des Apparates eingetreten. Nach der Berechnung hätten in der Asche des neutralisirten Bieres, wenn die Reaktion glatt verlaufen wäre, 0·066 gr. Kohlensäure gefunden werden müssen.

Es muss hier die Wahrscheinlichkeit in Betracht gezogen werden, dass bei der Veraschung des neutralisirten Bieres einerseits eine theilweise Umsetzung der sauren Phosphate mit dem gebildeten Kaliumcarbonat stattgefunden hat und zwar, indem Alkali an das saure Phosphat trat, sonach zur intermediären Bildung von zweibasisch phosphorsauren Kalium Veranlassung gab, welches sich dann bei weiterem Glühen in das Pyrophosphat umsetzte, anderseits, dass sich auch ein Silicat bildete (Kieselsäure gef. 0·0182%), wodurch der Verlust an Kohlensäure zu erklären ist.

In der That wurde in einer zweiten Asche, welche in kaltem Wasser gelöst und filtrirt wurde, im Filtrate mit Silbernitrat ein weisser, in Salpetersäure löslicher (bis auf wenig AgCl) Niederschlag erhalten. Der in kaltem Wasser unlösliche Theil, in salpetersäurehaltigem Wasser gelöst, gab mit Ammonmolybdat ebenfalls Phosphorsäure-Reaktion.

Nun wurde mit demselben Bier folgendermassen verfahren:

Versuch II.

Je 100 ccm. normales und neutralisirtes Bier (3 ccm. Normalkali) wurden eingedampft, im Lufttrockenschranke bei 130° ausgetrocknet und dann rasch verkohlt. Die mit Wasser befeuchtete Kohle wurde sodann in der Platinschale mit einem kleinen Pistill sorgfältig zu Pulver zerrieben, in einen Erlenmeyer-Kolben gespült, hierauf ein bekanntes Volumen $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure zugefügt, der Kolben mit einem kleinen Trichter bedeckt und auf dem Sandbade gelinde erwärmt. Nach dem Erkalten wurde von der Kohle abfiltrirt, gut ausgewaschen und der Überschuss der Säure mit $^1/_{10}$ Normalkali zurücktitrirt.

Es ergab sich, dass die Kohle des normalen Bieres 3·2 ccm., die des neutralisirten Bieres 20·1 ccm. $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure verbrauchte. Kontrollversuche führten annähernd zu denselben Resultaten.

Daraus geht hervor, dass auch hier Umlagerungen in den Phosphaten eintraten.

Versuch III.

Vergleichsweise wurde im Weiteren, anstatt die genannten Biere zu verkohlen, die gänzliche Einäscherung je zweier Proben bewerkstelligt und die Asche, wie vorhin die Kohle, behandelt. Das Resultat war folgendes:

I.	II.
Asche des normalen Bieres verbrauchte ccm. $^1/_{10}$ Norm.-Schwefels.	Asche d. neut. Bieres (3 ccm. N.-Kali) verbrauchte ccm. $^1/_{10}$ N.-Schwefels.
1. Probe = 1·2 ccm.	1. Probe = 18·4 ccm.
2. „ = 1·0 „	2. „ = 17·1 „

Vergleicht man diese analytischen Daten mit den vorhergehenden, so ist ersichtlich, dass die Aschen weniger Säure zur Neutralisation gebrauchten, als wie die Kohlen in Versuch II.

Aus diesen Thatsachen lässt sich schliessen, dass sowohl beim Verkohlen, als auch Einäschern merkwürdige Verschiebungen in den Phosphaten vor sich gehen müssen. Man kann mit Bestimmtheit angeben, dass Pyrophosphat gebildet wird neben anderen Phosphaten, die sich qualitativ in Gemengen einzeln nicht unterscheiden lassen.

Dass die genaue Wiedergabe der bekannten Alkalimenge nicht erreicht wird, liegt ferner in dem Verhalten der geglühten

Pyrophosphate, selbst nach längerer Einwirkung der $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure bei mässiger Wärme sich nicht vollständig in Orthophosphat umzusetzen, wodurch die Differenz erwächst.

Nachdem durch diese Versuche ein Einblick in das Verhalten der Phosphate erzielt wurde, so musste mein Bestreben sein, bei den ferneren Versuchen die Phosphorsäure auf geschickte Art und Weise zu beseitigen.

Vorher kam noch ein Versuch, den schon v. Raumer (Erlangen) im hiesigen Laboratorium zur Ausführung brachte, zur Erprobung.

Derselbe war folgender:

Versuch IV.

120 ccm. Bier werden in einem Kolben mit 30 ccm. Ammoniak unter Umschütteln versetzt, der Kolben mit einem Kork verschlossen und 12 Stunden kalt stehen gelassen. Nach dieser Zeit wird von dem flockig-voluminösen Niederschlag abfiltrirt, 125 ccm. Filtrat eingedunstet und verascht. Die Asche wird hierauf mit Normal-Schwefelsäure aufgenommen und der Überschuss derselben mit Normalkali zurücktitrirt. Auf diese Art wurden mit einem normalen und einem neutralisirten Bier (3 ccm. Normalkali) Bestimmungen ausgeführt. Die Asche des normalen Bieres verbrauchte 0·7 ccm., die des neutralisirten Bieres 21·5 ccm. $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure. Dieses Verfahren ist auch nicht frei von allen Mängeln einer Differenz und hat blos den Vorzug, dass die Differenz etwas geringer ist. Ammoniak bezweckt hier die Ausfällung der phosphorsauren Erdalkalien, die aber im Biere gegenüber den Alkalien verschwindend klein sind; sie gelangten in das Filtrat und riefen selbstverständlich bei der Veraschung Verschiebungen hervor, infolge dessen der bekannte Alkalizusatz nicht in voller Grösse wiedergefunden wurde.

Die Erwägung, dass Bleiphosphat, Eisenphosphat und Uranphospat unlösliche Verbindungen sind, veranlasste mich zu Versuchen nach dieser Seite.

Versuch V.

Zu diesem Zwecke wurden mehrere Proben von je 100 ccm. ein und desselben Bieres mit frisch gefälltem, alkalifreiem Bleihydroxyd versetzt. Diese Mischungen wurden unter öfterem Umschütteln 12 Stunden bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen, die

Niederschläge abfiltrirt, mit Wasser nachgewaschen und das mit Essigsäure schwach angesäuerte Filtrat mittelst Schwefelwasserstoff vom Blei befreit, das Filtrat eingedunstet, verascht und die Asche wie bekannt behandelt.

Gleichzeitig wurde in einer normalen Asche eine Phosphorsäure-Bestimmung nach der Molybdänmethode ausgeführt, um die Procent Phosphorsäure kennen zu lernen.

Gefunden: 0.1083 gr. P_2O_5 in 100 ccm. Bier.

Die Kenntniss derselben hatte den Zweck, die Menge Alkali, im Bier erfahrungsgemäss als primäres Alkaliphosphat zugegen, zu berechnen, um so das gefundene Gesammtalkali eines neutralisirten Bieres von der ursprünglichen Menge in Abzug zu bringen. Sollte ein etwaiger Überschuss gelegentlich sich vorfinden, so wäre hiermit die Neutralisation des Bieres erwiesen.

Nimmt man nun an, dass das Kalium, unstreitig die wichtigste Base des Bieres, als primäres Phosphat (KaH_2PO_4) vorhanden ist, so erfordern 0.1083 P_2O_5 0.0716 K_2O. Da nun 0.0716 K_2O 0.0853 KaOH geben und 10 ccm. $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge 0.056 Ka OH enthalten, so entsprechen 0.0853 KaOH 15·2 ccm. $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge.

Die Resultate der Versuche geben folgende Übersicht:

Angewandte Menge Bier	Versuch	Bekannte Menge $^1/_{10}$ Normalkali im Bier	Gewicht der Asche	Zur Neutralisation der Asche verbrauchte ccm. $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure	Wiedergefundene Menge $^1/_{10}$ Normalkali	Differenz zwischen der zugesetzten und gefundenen Alkalimenge	Mit 0·1083 P_2O_5 berechnete Menge KaH_2PO_4 und daraus das Kalium zu ccm. $^1/_{10}$ Normalkali umgerechnet
ccm.		ccm.	gr.	ccm.	ccm.	ccm.	ccm.
100	I.	—	0·1826	14·2	—	—	15·2
100	II.	—	0·1856	14·8	—	—	
100	I.	30	0·3897	43·9	28·7	1·3	
100	II.	30	0·3870	43·8	28·6	1·4	
100	I.	20	0·3213	34·0	18·8	1·2	
100	II.	20	0·3264	33·4	18·2	1·8	
100	I.	10	0·2587	22·4	7·2	2·8	
100	II.	5	0·2181	18.8	3·6	1·4	

Aus diesen Zahlenwerthen resumirt, dass die Resultate nicht vollkommen übereinstimmen, aber für qualitative Bestimmungen die Methode sich gebrauchen lässt.

Die Ursache der Differenz ist darin zu suchen, dass minimale Mengen Bleiphosphat in Lösung gehen und so bei der weitern Behandlung zur Bildung von Pyrophosphat Veranlassung geben.

Dass die gefundenen 0.0064 % SO_3 und 0.0061 % Chlor nicht berücksichtigt zu werden brauchen, ergibt sich aus dem Verhalten des Pb SO_4, bei Gegenwart von Alkaliacetat löslich zu sein und des Bleichlorid's, in grösseren Mengen Flüssigkeit in Lösung zu gehen.

Versuch VI.

In diesen Versuchen wurde mit Rücksichtnahme auf die Unlöslichkeit des basisch-phosphorsauren Eisenoxyd's folgendes Verfahren eingeschlagen:

Die Asche eines normalen und eines neutralisirten Bieres wurde in essigsaurem Wasser gelöst und die Lösung mit überschüssiger Ferriacetatlösung versetzt, etwas essigsaures Ammoniak zugesetzt und gekocht, bis die Lösung farblos geworden ist. Der Niederschlag, welcher alle Phosphorsäure als Triferriphosphat und das überschüssige Eisen als basisches Acetat enthält, wurde abfiltrirt, mit kochendem Wasser ausgewaschen und das Filtrat eingedampft. Zur Überführung des Alkaliacetat's in Carbonat wurde schwach geglüht, die Asche mit Normal-Schwefelsäure aufgenommen und zurücktitrirt.

I.	II.
Asche des normalen Bieres verbrauchte ccm. 1/10 N.-Schwefelsäure.	Asche d. neut. Bieres (10 ccm. 1/10 Normalk.) verbrauchte 1/10 Norm.-H_2SO_4
Versuch I = 11.6 ccm.	Versuch II = 20.6 ccm.

Subtrahirt man die berechnete Alkalimenge (15.2 ccm. 1/10 N. K.) von 20.6, so erhält man blos 5.4 ccm. anstatt 10 ccm. 1/10 N. K. Erklärlich ist der Fehler insoferne, da ich die Beobachtung machte, dass die Lösung resp. Umsetzung der Pyrophosphate in essigsaurem Wasser noch unvollständiger wie in schwefelsaurer Lösung vor sich ging, hiedurch pyrophosphatsaure Salze mit dem Niederschlag des Eisenphosphats auf dem Filter zurückblieben.

Anstatt aus der Asche die Phosphorsäure abzuscheiden, wurde nunmehr dem Bier direkt Ferriacetat zugesetzt und gekocht.

Allein dieser Weg führte nicht zum Ziel, da die vollständige Fällung des Eisens durch die organischen Bestandtheile des Bieres verhindert wurde und eine Entfernung desselben durch Schwefelwasserstoff nicht zweckentsprechend war.

Ebenso scheiterte ein Versuch mit Uranacetat insoweit, als hier das überschüssige Uran mittelst Schwefel-Ammon absolut nicht weg zu bekommen war.

Da es nicht gelang, auf angegebenen Wegen brauchbare Resultate zu erhalten, so wurden Versuche nach anderen Richtungen angestellt.

Versuch VII.

Ich suchte nun zu einer Bestimmung auf die Weise zu gelangen, dass ich die leichte Löslichkeit der organischsauren Alkalisalze in Alkohol in Erwägung zog, in welchem ja Phosphate unlöslich sind. Um dieselben abzuscheiden, ging ich folgendermassen vor:

100 ccm. neutralisirtes Bier (3 ccm. Normalkali) wurden bis zur Syrupdicke eingedampft (zweckmässig unter Zusatz von ausgewaschenem, grobkörnigem Quarzsand). Der Rückstand wurde in einen Kolben gebracht, mit jeweils geringen Mengen Weingeist von 96 Vol.-Procent und nöthigenfalls mit Hilfe eines Spatels sorgfältig alles aus der Schale in den Kolben nachgespült und unter energischem Umschütteln allmählig weiter Weingeist hinzugefügt, bis die gesammte zugesetzte Alkoholmenge ca. 150—200 ccm. beträgt. Hierauf wurde auf dem Wasserbade bis zum beginnenden Sieden erwärmt, einige Stunden kalt stehen gelassen, abfiltrirt, Niederschlag und das Filter mit Weingeist ausgewaschen. Im weingeistigen Filtrate wurde der Alkohol abdestillirt, der verbleibende Rückstand in Wasser gelöst, in einer Platinschale eingedampft und eingeäschert, die Asche hierauf in $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure gelöst und mit $^1/_{10}$ Normalkali zurücktitrirt. Von den zugesetzten 30 ccm. $^1/_{10}$ Normalkali wurden in einer Probe 11.7 ccm., in einer 2-ten 12.8 ccm. $^1/_{10}$ Normalkali wiedergefunden.

Diese Differenzen entstanden aus folgenden Gründen:

Es hält nämlich sehr schwer, den zähklumpigen-klebrigen Kuchen mit Alkohol gut auszuwaschen, wenigstens kann man auch nach übermässiger Anwendung von Alkohol höhere Zahlenwerthe nicht bekommen, herrührend, dass die vom ausgeschie-

denen Dextrin mechanisch eingeschlossenen Mengen organisch-saurer Salze sich nicht lösten.

Nachdem durch diese Versuche das Dextrin als störendes Agens sich zu erkennen gab, wurde dahin getrachtet, die klebrige Eigenschaft demselben zu benehmen, oder es auf entsprechende Weise zu beseitigen.

Versuch VIII.

Mit Berücksichtigung der Fähigkeit der Diastase unter gewissen Bedingungen Stärke zu verzuckern, beziehungsweise aus höheren Dextrinen unter Wasseraufnahme und Abspaltung von Maltose niedere Dextrine und endlich Zucker zu bilden, wurde folgender Weg eingeschlagen:

Je 50 ccm. entgeistetes Bier wurden einige Stunden lang im Wasserbade bei einer Temperatur zwischen 50—60° C. mit je 0·15 gr. Lintner'scher Diastase behandelt; hierauf wurde im Kolben bis zur Syrupconsistenz eingedunstet, der Rückstand mit Quarzsand innig vermengt und ca. 150 ccm. starker Alkohol nach und nach unter fleissigem Umschwenken zugesetzt, das Ganze gelinde erwärmt und einige Stunden bei Seite gestellt.

Endlich wurde filtrirt und weiter nach bekannter Art verfahren.

Die Versuche ergaben folgenden quantitativen Befund:

Angewandte Menge Bier	Versuch	Bekannte Menge $^1/_{10}$ Normalkali im Bier	Gewicht der Asche gr.	Zur Neutralisation der Asche verbrauchte ccm. $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure
50 ccm.	I.	20 ccm.	0·1065	8·9 ccm.
50 „	II.	20 „	0·0985	7·8 „
50 „	I.	15 „	0·0745	5·0 „
50 „	II.	15 „	0·0683	4·6 „
50 „	I.	10 „	0·0570	3·5 „
50 „	II.	10 „	0·0539	2·55 „
50 „	I.	5 „	0·0255	0·6 „
50 „	I.	2·5 „	0·0180	0·55 „
50 „	II.	2.5 „	0·0176	0·5 „

Es geht aus diesen Versuchen mit Gewissheit hervor, dass auch hier die völlige Lösung des essigsauren Alkalis in Alkohol nicht erwirkt wurde, obgleich das lästige Zusammenballen der Quarzkörner nicht in dem Masse eintrat und der Niederschlag verhältnissmässig gut mit Alkohol sich auswaschen liess.

Geringe Mengen phosphorsaurer Salze gingen ebenfalls in die alkoholische Lösung und konnten qualitativ nachgewiesen werden.

Als weiterer Umstand, den Verlust an Alkali zu erklären, kann angenommen werden, dass die primären Phosphate während des Erhitzens der Flüssigkeit bei Gegenwart von Alkali-Acetaten, auf Kosten letzterer, in sekundäre Salze übergeführt werden, wobei Essigsäure frei wird.

Dass diese Annahme keinem Zweifel unterliegt, wurde durch Versuch bestätigt.

Beim Kochen nämlich einer primären Natriumphosphatlösung mit einem Alkaliacetat tritt der stechende Essigsäuregeruch auf und ein blaues Lackmuspapier, in die Dämpfe hineingehalten, röthet sich.

Angesichts der durch diese Versuchsreihen festgestellten Thatsachen darf ausgesprochen werden, dass das mit Bleihydroxyd angestrebte Verfahren unbedingt bis jetzt noch den grössten Werth besitzt, weil sich, wenn auch nicht quantitativ, jedoch qualitativ mit grösserer Sicherheit nachweisen lässt, ob ein Bier neutralisirt worden ist oder nicht.

Vorstehende Arbeit wurde im pharmaceutischen Institute und Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrath Professor Dr. A. Hilger, gestatte ich mir an dieser Stelle meinen tiefgefühltesten Dank auszusprechen für die mir bei meiner Arbeit bereitwilligst gewährte Unterstützung und Theilnahme.